

CZU: 621.3.035: 665.7

STABILIREA PROPRIETĂȚILOR ACIDO-BAZICE ALE CĂRBUNILOR ACTIVI

Raisa NASTAS, Vasile RUSU, Tudor LUPAȘCU

Institutul de Chimie al AȘM

Au fost precizate unele aspecte metodologice ale tehnicilor de titrare vizuală (metoda Boehm) și electrometrică (titrări alcalimetrice și acidimetrice) pentru stabilirea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici. Pe suprafața cărbunilor activi obținuți prin metoda fizico-chimică predomină grupările funcționale bazice, pentru determinarea conținutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice acidimetrice. De rând cu grupările bazice, pe suprafața acestor cărbuni există și grupări funcționale acide, pentru determinarea lor fiind recomandată metoda titrării pH-metrice indirecte. Pe suprafața cărbunilor activi obținuți prin metoda chimică predomină grupările funcționale acide, pentru determinarea conținutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice alcalimetrice. Pentru determinarea grupărilor bazice pe suprafața acestor cărbuni se recomandă metoda titrării pH-metrice indirecte.

Cuvinte-cheie: cărbuni activi, grupări funcționale, chimia suprafeței, titrare electrochimică.

EVALUATION OF ACTIVE CARBONS ACID-BASIC PROPERTIES

The methodological peculiarities of visual titration method (Boehm method) and electrometric (alkalimetric and acidimetric titrations) for researching of acid-basic properties of carbonaceous adsorbents have been specified. On the surface of active carbons obtained by physical-chemical method of activation the basic sites predominate being recommended acidimetric conductometric titration for their determination. Besides of such groups there are also acidic sites being recommended alkalimetric pH-metric back titration for their determination. On the surface of active carbons obtained by chemical activation the acidic groups predominate being recommended alkalimetric conductometric titration for their determination. Besides of such groups there are also basic sites being recommended acidimetric pH-metric back titration for their determination.

Keywords: active carbons, functional group, surface chemistry, electrochemical titration.

Introducere

Grație structurii poroase foarte dezvoltate, cărbunii activi manifestă proprietăți sorbtive pronunțate, având un spectru foarte larg de aplicare în calitate de adsorbanți carbonici. De rând cu cercetările structurii poroase și privind proprietățile „clasice” de suprafață ale acestor adsorbanți, în ultimele decenii se înregistrează concentrarea atenției cercetătorilor asupra studierii chimiei suprafeței acestor solide, constatându-se noi proprietăți, specifice, de suprafață, de exemplu: proprietăți catalitice sau de schimbători de ioni [1]. Reactivitatea chimică a cărbunilor este cauza prezenței valențelor nesaturate (pozițiilor active) pe marginile planurilor aromatice sau a „straturilor grafitice”. Raportul acestor poziții active la totalul de atomi de carbon inerti în straturile de grafit crește pe măsura majorării suprafeței solidului. Prezența heteroatomilor (de exemplu, a oxigenului, hidrogenului sau azotului) și a diferitelor grupări funcționale acido-bazice de asemenea influențează proprietățile de suprafață ale cărbunilor activi.

Pe suprafața cărbunilor activi pot fi prezente atât grupări acide, cât și bazice, în proporții diferite, în funcție de materia primă și metoda de activare. Prezența grupărilor funcționale pe suprafață (de exemplu, carboxilice, fenolice, lactonice etc.) este considerată sursa centrelor (pozițiilor) acide, în vreme ce pozițiile bazice sunt postulate ca fiind centre bazice de tip *Lewis* asociate structurii însăși a cărbunilor [2].

De fapt, există încă anumite incertitudini în interpretările proprietăților acido-bazice ale cărbunilor. Grupările funcționale pe suprafața cărbunilor microporoși sunt supuse, foarte probabil, unei game largi de interacțiuni inter- și intramoleculare, incluzând efecte inductive, mezomerice, tautomerice, sterice, inclusiv prin formarea legăturilor de hidrogen [3]. Asemenea interacțiuni pot modifica atât de puternic caracterul acido-bazic *Brønsted* al grupărilor funcționale, încât ele propriu-zis pierd asemănarea grupărilor din compușii chimici corespunzători. În consecință, este de presupus o distribuie continuă a proprietăților acido-bazice ale suprafeței pentru fiecare tip de grupări funcționale și în majoritatea cazurilor domeniile mărimilor pK ale diferitelor grupări pot fi parțial suprapuse.

Un rol aparte aparține efectului inductiv. Tăria acidică a grupărilor carboxilice pe suprafața cărbunilor este afectată în mare măsură de natura grupărilor vecine [4]. În general, grupările cu o afinitate (electronegativitate)

mai mare pentru electroni (electron-acceptoare, de exemplu: grupările hidroxilice, carbonilice) măresc aciditatea grupărilor carboxilice. Astfel, mărimile pK în șirul acizilor acetic – hidroxiacetic – oxoacetic sunt clasate în șirul 4,75 – 3,83 – 3,30; altfel spus, se modifică tăria grupărilor carboxilice spre un grad mai puternic acid.

Tradițional, pentru determinarea grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunilor activi se folosește metoda de titrare Boehm, care constă în contactarea mostrelor de cărbune cu soluții bazice de diferită tărie [5-9]. În linii generale, soluția bazică neutralizează complet doar acele grupări acide, care sunt mai puternic disociate decât acidul conjugat al bazei utilizate. Se presupune că bicarbonatul de sodiu (pK 6,37) neutralizează doar grupele acide puternice, fiindu-le atribuite grupările carboxilice în general, uneori specificându-se ca fiind grupări carboxilice „puternic acide” [10]. Carbonatul de sodiu (pK 10,25) neutralizează primele grupări și grupările acide mai slabe, fiind atribuite în general grupărilor carboxilice și lactonice sau specificându-se ca fiind grupări carboxilice „puternic acide și slab acide”. Definierea „puternic sau slab acide” este în sens relativ, în contextul, cum s-a menționat, modificării tăriei grupărilor carboxilice spre un grad mai puternic acid, de exemplu, grație efectului inductiv al grupărilor vecine. Hidroxidul de sodiu (pK 15,74) neutralizează primele două grupări acide, precum și grupările acide fenolice, cele mai slabe. Utilizând etilat de sodiu, pot fi determinate și grupările carbonilice. În ansamblu, prin metoda Boehm pot fi determinate 4 tipuri de grupări acide, schematic fiind divizate în grupări carboxilice „puternic acide”, carboxilice „moderat acide”, hidroxi-fenolice și carbonilice (Fig.1). Grupările de tipul 2 sunt prezente, de regulă, sub formă de hidroxi-lactone, astfel că între grupările de tipul 2 și 4 se presupune existența unei relații strânse. În cazul insuficienței apei la oxidarea cărbunilor activi, mai probabil, se formează grupările de tipul 1. În rezultatul hidratării, gruparea de tipul 1 se transformă în structura de tipul 2, incluzând grupări carboxilice, hidroxi-fenolice și inelul tetragonic lactonic. Ultimul, în anumite condiții (de exemplu, sub acțiunea soluției bazice (Na_2CO_3)), se poate regrupa în structură chinonică, formându-se încă o grupare carboxilică, ceea ce explică, conform [6], aciditatea diferită a grupărilor carboxilice pe suprafața cărbunilor activi oxidați.

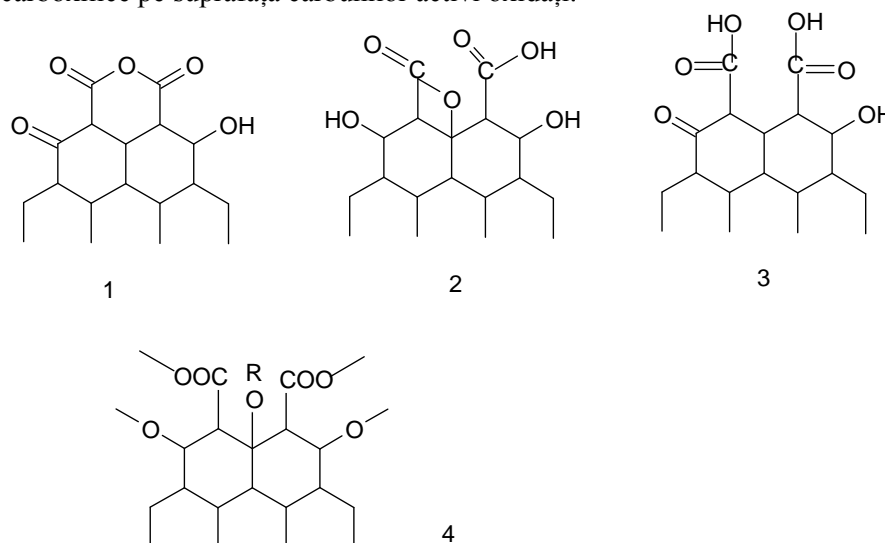


Fig.1. Grupări funcționale acide pe suprafața cărbunilor activi, conform Boehm [6].

1 – grupări carbonilice, 2 – grupări hidroxi-fenolice și lactonice, 3 – grupări carboxilice și hidroxi-fenolice, 4 – grupări carboxilice „puternic acide”.

De rând cu titrările efectuate în mod obișnuit, vizuale cu diferite baze în prezența indicatorilor, au fost întreprinse numeroase cercetări în vederea utilizării metodelor fizice și fizico-chimice pentru determinarea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi [11]. Tentativele de aplicare a titrărilor pH-metrice directe pentru determinarea grupărilor acide au dus, până nu demult, la rezultate nesatisfăcătoare, cauza considerându-se stabilirea foarte lentă a echilibrului de schimb ionic. Cercetările în această direcție s-au intensificat în ultimele decenii, mai cu seamă grație dezvoltării tehnicilor instrumentale și implicării tehnicilor computerizate.

Prezintă interes, de asemenea, aplicarea titrărilor conductimetrice pentru determinarea grupărilor acide pe suprafața cărbunilor activi. Mai frecvent, titrările conductimetrice se dovedesc a fi mai eficiente, curbele de titrare având puncte de flexiune distinctive, spre deosebire de titrările pH-metrice. Rezultate mai reușite, în

concordanță cu titrările după Boehm, au fost obținute titrând conductometric cu soluție de NaOCH_3 în alcool metilic [5,10].

Scopul prezentei lucrări a fost precizarea unor aspecte metodologice ale tehnicilor de titrare vizuală (metoda Boehm) și electrometrică (titrări alcalimetrice și acidimetrice) pentru stabilirea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici.

Material și metode

Material

În cercetare au fost folosiți cărbuni activi obținuți din diferite materii vegetale (sâmburi de prune și piersici, coji de nuci), prin metoda fizico-chimică (cu vapori de apă, anhidridă sulfuroasă sau soluție amoniacală), prin metoda chimică (cu acid fosforic), de asemenea modificați prin oxidare cu acid azotic [12,13].

Metode

Aplicarea metodei Boehm

Pentru determinarea grupărilor acide pe suprafața adsorbanților carbonici sunt utilizate soluțiile bazice propuse în metoda Boehm, cu anumite precizări metodologice referitor la condițiile de contactare și procedeele de analiză a soluțiilor de echilibru.

Procedura determinării grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunilor activi prin metoda Boehm include contactarea mostrelor cu soluții bazice de 0,05 N de NaHCO_3 , Na_2CO_3 sau NaOH , separarea supranatantului și titrarea lui. Titrarea se efectuează indirect, în alicote de supranatant adăugând surplus de soluție 0,05 N HCl . În continuare soluția se fierbe sau se barbotează azot sau argon pentru eliminarea CO_2 și se titrează surplusul de acid cu soluție 0,05 N NaOH în prezența fenolftaleinei ca indicator [5-7,14]. Folosind pentru titrarea grupărilor funcționale acide etilatul de sodiu în alcool etilic (bază mai puternică decât NaOH) se titrează și grupările carbonilice (grupări aprotonice) cu formare de săruri de sodiu ale hemiacetalilor. Boehm și col. au găsit că în reacția dintre etilatul de sodiu și grupările carbonilice pe suprafața cărbunilor activi se leagă cantități echivalente de ioni de sodiu și etilat [5]. Deși Boehm și col. au propus determinarea grupărilor carbonilice prin neutralizare cu etilat de sodiu, nu au prezentat detalii experimentale.

Etapa de neutralizare cu surplus de acid a cantității reziduale din surplusul de bază adăugată inițial prezintă, propriu-zis, o operațiune de estimare a alcalinității supranatantului, care însă în metoda Boehm va fi elucidată indirect la etapele corespunzătoare de calcul. Prin urmare, mai rezonabilă pare varianta de determinare directă a alcalinității totale a supranatantului după contactare cu mostra de cărbune. În acest mod se evidențiază semnificația fizico-chimică a mărimii alcalinității totale și capacitatea proton-acceptor a speciilor rezultante la contactarea adsorbanților carbonici cu soluții bazice. Alcalinitatea unei soluții apoase prezintă capacitatea speciilor componente de a accepta protoni, altfel spus – de a lega cantități echivalente de acid tare [15]. Asemenea componente în soluție sunt ionii de hidroxil și anionii acizilor slabi, de exemplu: bicarbonați, carbonați, fosfați, silicați. Cantitatea de acid tare necesară pentru neutralizarea acestor ioni prezintă alcalinitatea totală.

Procedura determinării grupărilor acide pe suprafața adsorbanților carbonici prin metoda Boehm în varianta propusă este următoarea. Mostrele de cărbuni activi sunt mărunțite și cernute prin site, pentru prelevarea fracțiunilor granulometrice supuse cercetărilor. Pentru evaluarea grupărilor carboxilice „puternic acide”, într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 5 mL soluție de 0,05 N NaHCO_3 și 50 mL de apă distilată. Contactarea se efectuează la agitare pe agitator cu platformă timp de mai multe zile, până la stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafața cărbunilor. Prima probă se agită timp de 2-3 ore, se lasă static peste noapte, continuând agitarea încă 2-3 ore a doua zi, considerând în linii generale timpul de contactare de 24 ore. Proba a doua se contactează în modul descris deja 48 de ore, proba a treia 36 de ore ș.a.m.d., pentru a estima timpul optim de neutralizare a grupărilor acide pe suprafața cărbunilor. După contactare, suspensiile sunt centrifugate, analizând în supranatant concentrația de echilibru a soluției bazice prin determinarea alcalinității ei totale. Paralel, se efectuează determinarea alcalinității totale a soluției bazice inițiale, folosite pentru contactare cu mostrele de adsorbant. Determinarea alcalinității totale se efectuează conform procedurii recomandat de Organizația Mondială a Sănătății pentru stabilirea alcalinității apelor naturale, prin titrare directă cu soluție 0,05 N HCl în prezența indicatorului fenolftaleină (determinând la această etapă alcalinitatea carbonată), continuând apoi titrarea în prezența indicatorului metiloranj (virarea culorii de la galben la oranj, la pH-ul 4,5), determinând astfel alcalinitatea totală [15].

Cantitatea grupărilor acide pe suprafața cărbunilor ($C\alpha$, mechiv/g), neutralizate cu soluție de NaHCO_3 , se calculează conform expresiei aplicate în cazul cercetării adsorbției din soluții [16]:

$$C\alpha = \frac{Alc_o - Alc_e}{m} \cdot V, \quad (1)$$

unde: Alc_o reprezintă alcalinitatea totală a soluției bazice inițiale (mechiv/L), Alc_e – alcalinitatea totală a soluției bazice de echilibru în supranatant după contactare (mechiv/L), V – volumul soluției pentru contactare (0,055 L), m – masa cărbunelui cercetat (g).

Pentru evaluarea grupărilor carboxilice și lactonice (sau a grupărilor carboxilice „puternic acide și slab acide”), într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 10 mL soluție 0,1 N Na_2CO_3 și 50 mL de apă distilată. Contactarea și determinarea alcalinității totale se efectuează în modul descris, calculând cantitatea grupărilor acide neutralizate cu soluție de Na_2CO_3 conform expresiei (1), volumul soluției pentru contactare în acest caz fiind 0,06 L.

Pentru evaluarea cantității totale a grupărilor carboxilice, lactonice și fenolice, într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 20 mL soluție 0,05 N NaOH și 50 mL de apă distilată. Contactarea și determinarea alcalinității totale se efectuează în modul descris, calculând cantitatea grupărilor acide neutralizate cu soluție de NaOH conform expresiei (1), volumul soluției în acest caz fiind 0,07 L.

Pentru evaluarea conținutului de grupări carbonilice (aprotonice), într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă soluție alcoolică de etilat de sodiu NaOEt (de diferite concentrații: 0,02; 0,05; 0,07; 0,09 N), volumul total fiind 0,05 L. După stabilirea echilibrului (contactare-agitare) se determină concentrația etilatului de sodiu la echilibru prin titrare directă cu soluție 0,05 N HCl în prezența indicatorilor fenolftealeină și metiloranj.

Aplicarea titrărilor electrometrice

Titrările potențiometrice (pH-metrice) se efectuează, de regulă, în soluții de suport în prezența electroliților indiferenți, pentru menținerea tăriei ionice constante. În aceste scopuri, titrările se efectuează, mai frecvent, în prezența NaNO_3 sau NaCl în concentrații de la 0,01 M până la 1 M [12,16]. De fapt, prezența diferitelor concentrații ale electroliților și posibilele influențe asupra sistemului sunt încă insuficient elucidate [17]. Cercetările efectuate evidențiază condițiile optime de efectuare a titrărilor electrometrice, în vederea stabilirii proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi.

Pentru titrări alcalimetrice (cu NaOH în cazul determinării grupărilor acide) sau acidimetrice (cu HCl sau HNO_3 în cazul determinării grupărilor bazice pe suprafața cărbunilor) sunt preparate suspensii apoase cu un conținut de 0,1-0,2 g probă în 50-60 mL suspensie, în prezența electrolițului de suport NaNO_3 0,1 M. Mostrele de cărbune sunt amestecate pe agitator cu platformă timp de două zile, pentru umectarea granulelor cărbunelui și stabilirea echilibrului la interfața solid-lichid. Titrarea se efectuează în atmosferă inertă, barbotând argon prin suspensie timp de 1 oră înainte de titrare și în timpul titrării, pentru diminuarea influenței CO_2 . A fost utilizată instalația de titrare T-108 (St. Petersburg, Rusia), perfectată pentru titrări conductimetrice sau pH-metrice, dotată cu dozator automat (viteza de dozare a titrantului fiind de 0,23 mL/min) și recorder electronic pentru înregistrarea curbelor conductimetrice sau, în cazul titrărilor potențiometrice, a curbelor de pH integrale și, paralel, a curbelor diferențiale de titrare. Condițiile de titrare alese sunt asemănătoare celor folosite la cercetarea proprietăților acido-bazice ale mineralelor argiloase, solurilor și ale sedimentelor sistemelor acvatică [18]. Exactitatea măsurării curbei de pH în așa mod crește esențial. În plus, curbele diferențiale dau posibilitatea de a obține unele informații suplimentare, de exemplu: de a determina capacitatea de tamponare a analitului (cărbunilor activi) [18,19]. Aparatura: conductometru OK/102 (Ungaria), pH-metru EV-74 (Gomely, Bielorusia).

Rezultate și discuții

O etapă importantă, ce precede etapa de determinare a grupelor funcționale prin metode de titrare vizuală și electrometrică, este selectarea fracțiunii granulometrice de lucru, cât mai reprezentativă și omogenă pentru mostra de cărbune activ studiat [16,20].

Aplicarea metodei Boehm

Timpul optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafața cărbunilor activi trebuie determinat individual pentru fiecare mostră în parte, deoarece acest parametru depinde atât de fracțiunea granulometrică selectată, cât și de tipul porozității adsorbantului. Timpul de neutralizare a grupărilor acide depinde în mare măsură de difuzia agenților bazici în microporii cărbunelui activ [20]. În Figura 2 este prezentată cinetica procesului de neutralizare cu soluții bazice a grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunelui

activ (două fracțiuni granulometrice: 0,14-0,31 mm și 0,63-1,25 mm), obținut din sâmburi de prune prin activare fizico-chimică cu vapori de apă și oxidat în continuare cu acid azotic, prin metoda Boehm în varianta propusă [16]. Timpul optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafața acestui cărbune constituie circa 5 zile.

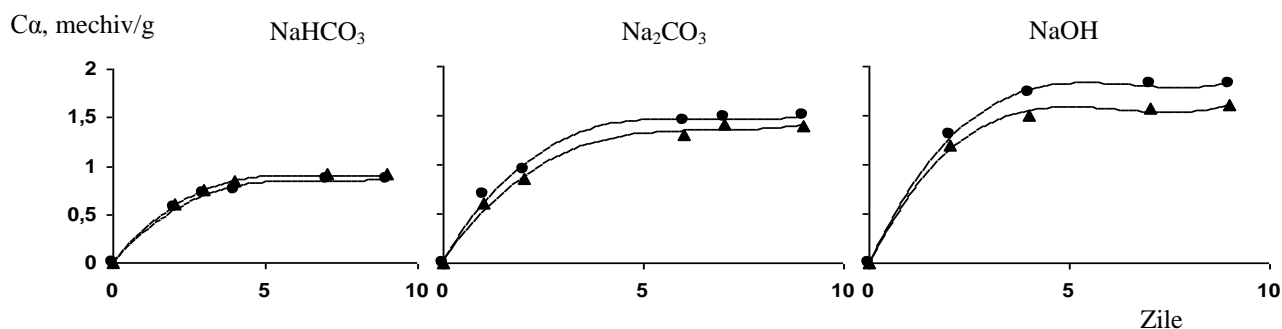


Fig.2. Cinetica procesului de neutralizare cu soluții bazice a grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunelui activ oxidat, obținut din sâmburi de prune:

- ▲ – fracțiunea granulometrică 0,14-0,31 mm;
- – fracțiunea granulometrică 0,63-1,25 mm.

În Tabel sunt prezentate cantitatea și caracterul grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunelui activ obținut din sâmburi de piersici prin activare fizico-chimică cu vapori de apă și oxidat în continuare cu acid azotic. Frațiunea granulometrică a fost 0,63-1,00 mm, iar echilibrul de neutralizare s-a stabilit după 7 zile de contactare-agitare. Conținutul total de grupări acide (titrate cu NaOH) atinge 2,33 mechiv/g, dintre care 0,97 mechiv/g sau 42% din totalul grupărilor acide constituie grupările carboxilice „puternic acide” (titrate cu soluție de NaHCO₃) (*a se vedea* Tabelul). Conținutul grupărilor lactonice și/sau carboxilice „slab acide”, determinate din diferența titrărilor [Na₂CO₃-NaHCO₃], atinge 0,40 mechiv/g sau 17% din totalul grupărilor acide. Astfel, cca 60% din totalul de grupări funcționale acide, formate în procesul oxidării pe suprafața cărbunelui activ, sunt grupări carboxilice de diferită tărie, restul aparține grupărilor fenolice (0,96 mechiv/g, determinate din diferența titrărilor [NaOH-Na₂CO₃]). Folosind pentru titrarea grupărilor funcționale acide etilatul de sodiu (NaOEt) în alcool etilic (bază mai puternică decât NaOH) se titrează și grupările carbonilice (grupări aprotonice (Fig.3)). Pe suprafața acestui cărbune se găsesc cca 2,3 mechiv/g grupări protonogene (titrate cu soluție NaOH) și cca 1,5 mechiv/g grupări aprotonice (determinate din diferența [NaOEt-NaOH]) (*a se vedea* Tabelul).

Tabel

Determinarea grupărilor funcționale pe suprafața cărbunelui activ obținut din sâmburi de piersici prin activare fizico-chimică cu vapori de apă și oxidat cu acid azotic (fracțiunea 0,63-1,00 mm). Metoda Boehm modificată

Cantitatea grupărilor funcționale, mechiv/g				Caracterul grupărilor acide, mechiv/g				
Titrant				Carboxilice			Fenolice	Carbonilice
NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt	Puternic acide	Slab acide	Suma		
0,97±0,01	1,37±0,07	2,33±0,07	3,80±0,03	0,97	0,40	1,37	0,96	1,47

În cazul folosirii soluției de etilat de sodiu în calitate de titrant, trebuie de remarcat că, pe măsura măririi concentrației inițiale de contactare, aparent se majorează valoarea conținutului grupărilor acide determinate, din cauza denaturării raportului echivalenților. Pentru titrări se recomandă a folosi soluții alcoolice de etilat de sodiu (0,025 N) în concentrații mici, deoarece concentrația mică favorizează disocierea moleculelor de etilat de sodiu.

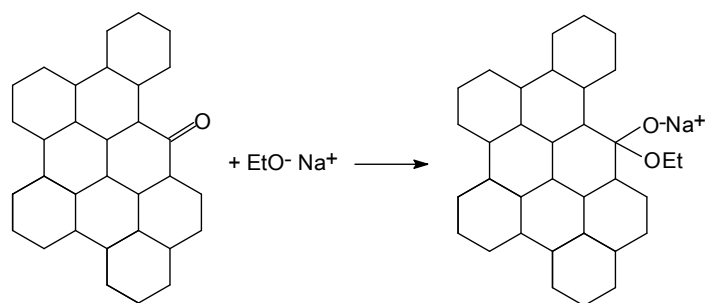


Fig.3. Prezentarea schematică a interacțiunii dintre etilatul de sodiu și grupările carbonilice de pe suprafața cărbunilor activi.

Aplicarea titrărilor electrometrice

Pe suprafața cărbunilor activi pot fi prezente atât grupări acide, cât și baze, în proporții diferite, în funcție de materia primă și metoda de activare [12,13]. Prin metoda fizico-chimică de activare cu vapori de apă, anhidridă sulfuroasă sau soluție amoniacală se obțin cărbuni activi cu suprafața bazică, iar prin metoda de activare chimică cu acid fosforic sau acid sulfuric se obțin cărbuni activi cu suprafața acidă [12,13].

Titările electrometrice, efectuate în diferite variante, se dovedesc a fi destul de eficiente pentru evaluarea conținutului grupărilor funcționale (acide sau bazice). Pentru determinarea grupărilor funcționale bazice pe suprafața cărbunilor activi bazici se propune a utiliza titrări conductometrice acidimetrice în condițiile descrise. În Figura 4 este prezentată curba de titrare conductometrică cu HCl a cărbunelui activ obținut din sămburi de piersici prin activare fizico-chimică cu anhidridă sulfuroasă [16]. Curba de titrare indică un singur punct de flexiune, sugerând prezența pe suprafața adsorbantului cercetat a grupărilor bazice având natură chimică destul de apropiată. Pentru determinarea grupărilor acide pe suprafața acestor cărbuni, se propune efectuarea titrărilor pH-metrice indirecte cu NaOH. În acest scop, se adaugă surplus de soluție de HCl, pentru neutralizarea grupărilor bazice pe suprafața cărbunelui și, după stabilirea echilibrului timp de 2-3 ore, suspensia este titrată pH-metric cu soluție de NaOH. Curba de pH indică distinct titrarea surplusului de acid tare (prima flexiune), în continuare urmând titrarea grupărilor acide pe suprafața cărbunelui activ (Fig.4).

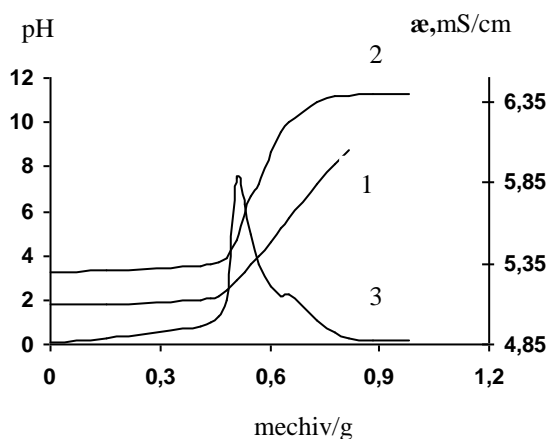


Fig.4. Titrare conductometrică cu HCl (curba 1) a cărbunelui activ obținut din sămburi de piersici prin activare cu anhidridă sulfuroasă.
Titrare pH-metrică indirectă cu NaOH (2 – curba integrală, 3 – curba diferențială).

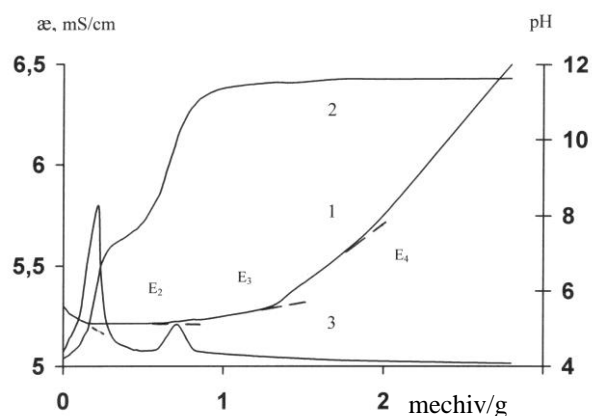


Fig.5. Titrare alcalimetrică cu NaOH a cărbunelui activ obținut din coji de nuci prin activare chimică cu acid fosforic.
Curbele conductometrică (1) și pH-metrice (2 – curba integrală, 3 – curba diferențială).

Pentru determinarea conținutului de grupări funcționale acide pe suprafața cărbunilor activați acizi (obținuți prin metoda chimică) se propune efectuarea titrărilor conductometrice alcalimetrice. În Figura 5 este prezentată curba de titrare conductometrică a cărbunelui activ, obținut din coji de nuci prin activare chimică cu acid fosforic [16]. Curba de pH indică prezența a două tipuri de grupări funcționale acide, în vreme ce din curba

conductometrică se disting 4 tipuri de grupări funcționale acide pe suprafața cărbunelui activ. Se constată o concordanță bună a cantităților primelor două tipuri de grupări acide pe suprafața adsorbantului, determinate din titrări conductometrice și pH-metrice.

Însă, de rând cu prezența grupărilor acide, pe suprafața cărbunilor activați prin metoda chimică există și anumite cantități de grupări funcționale bazice. Pentru determinarea conținutului lor, se propune efectuarea titrărilor pH-metrice indirecte cu HCl. În acest scop, se adaugă surplus de soluție de NaOH, pentru neutralizarea grupărilor acide și, după stabilirea echilibrului timp de 2-3 ore, suspensia este titrată pH-metric cu soluție de HCl. Curba de pH indică distinct titrarea surplusului de bază tare (prima flexiune), în continuare urmând titrarea grupărilor bazice pe suprafața cărbunelui activ (Fig.5) [16].

Concluzii

1. Au fost precizate unele aspecte metodologice ale tehnicii de titrare Boehm: (i) prin determinarea timpului optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pentru fiecare mostră de cărbune activ cercetat; (ii) prin determinarea directă a alcalinității totale a supranatantului; (iii) prin folosirea etilatului de sodiu pentru determinarea grupărilor carbonilice pe suprafața cărbunilor.

2. Au fost evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări și perfecționarea metodelor instrumentale electrometrice, incluzând titrări pH-metrice și conductometrice, pentru determinarea grupărilor funcționale acide și bazice pe suprafața cărbunilor activi.

3. Pe suprafața cărbunilor activi obținuți prin metoda fizico-chimică predomină grupările funcționale bazice, pentru determinarea conținutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice acidimetrice. De rând cu grupările bazice, pe suprafața acestor cărbuni există și grupări funcționale acide, pentru determinarea lor fiind recomandată metoda titrării pH-metrice indirecte, titrând alcalimetric surplusul de acid adăugat pentru neutralizarea grupărilor bazice.

4. Pe suprafața cărbunilor activi obținuți prin metoda chimică predomină grupările funcționale acide, pentru determinarea conținutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice alcalimetrice. Pentru determinarea grupărilor bazice pe suprafața acestor cărbuni, se recomandă metoda titrării pH-metrice indirecte, titrând acidimetric surplusul de bază adăugat pentru neutralizarea grupărilor acide.

Referințe:

- BENADI, H., BANDOSZ, T.J., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J.A., ROUZAUD, J.N., LEGRAS, D., BEGUIN, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. In: *Carbon*, 2000, vol.38, p.669-674.
- BARTON, S.S., EVANS, M.J., HALLIOP, E., MACDONALD, J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. In: *Carbon*, 1997, vol.35, p.1361-1366.
- CONTESCU, A., CONTESCU, C., PUTYERA, K., SCHWART, J.A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. In: *Carbon*, 1997, vol.35, p.83-94.
- MORENO-CASTILLA, C., LOPEZ-RAMON, M.V., CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. In: *Carbon*, 2000, vol.38, p.1995-2001.
- BOEHM, H.P. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. In: *Carbon*, 1994, vol.32, p.759-769.
- BOEHM, H.P., DIEL, E., HECK, W., SAPPOK, R. Surface oxides of carbon. In: *Angewante Chemie International Edition*, 1964, vol.3, p.669-677.
- BOEHM, H.P. Chemical Identification of Superficial Groups. In: *Advances in Catalysis*, New York: Academic Press, 1966, p.179-274.
- BOEHM, H. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In: *Adsorption by carbons*. BOTTANI EDUARDO, J., TASCÓN JUAN, M.D. (eds). Amsterdam: Elsevier, 2008. p.301-27.
- SEREDYCH, M., HULICOVA-JURCAKOVA, D., LU, G.Q., BANDOSZ, T.J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. In: *Carbon*, 2008, vol.46, p.1475-88.
- SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol.240, p.252-8.
- MENENDEZ, J.A., XIA, B., PHILLIPS, J., RADOVIC, L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of active carbon: Microcalorimetric, electrochemical, and thermal desorption probes. In: *Langmuir*, 1997, vol.13, p.3414-3421.

12. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPAȘCU, T. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: *Revista de Chimie* (București), 2008, vol.59, p.159-164.
13. LUPASCU, T., PETUKHOVA, G.A., NASTAS, R., POLYAKOV, N.S. Pore structure and adsorption properties of stone active carbons prepared by physicochemical and chemical activation methods. In: *Rus. Chem. Bull.*, 2006, vol.55, p.770-775.
14. GOERTZEN, S.L., THERIAULT, K.D., OICKLE, A.M., TARASUK, A.C., ANDREAS. H.A. Standardization of the Boehm titration: Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. In: *Carbon*, 2010, vol.48, p.1252-1261.
15. MADERA, V., ALLEN, H.E., MINEAR, R.A. Non-metallic Constituents. In: *Examination of Water for Pollution Control*, A Reference Handbook, M. J. Sues, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (Eds.), 1st Edition, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1982. 310 p.
16. RUSU, V., NASTAS, R., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPAȘCU, T. Chimia suprafeței adsorbanților carbonici. În: *Materialele Simpozionului internațional „Mediul și Industria”*, București, 2007, p.140-145.
17. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976. 700 p.
18. RUSU, V., LUPAȘCU, T. *Chimia sedimentelor sistemelor acvatice. Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice*. Chișinău: Elena VI, 2004. 272 p.
19. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996. 1024 p.
20. OICKLE, A.M., GOERTZEN, S.L., HOPPER, K.R., ABDALLA, Y.O., ANDREAS. H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. In: *Carbon*, 2010, vol.48, p.3313-3322.

Prezentat la 16.10.2016